

13'

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140015

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08G 12/06

C08L 61/20

(21)Application number : 09-243928

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.09.1997

(72)Inventor : TAKAHASHI SEIJI
IWAHASHI MASANORI
SATO TAIJI
ONISHI KIYOSHI

(30)Priority

Priority number : 08239109
08240402Priority date : 10.09.1996
11.09.1996Priority country : JP
JP

(54) AQUEOUS RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful for a coating material, etc., capable of reducing the content of an organic solvent, exceeding in curability, and water, solvent and retort resistance, comprising a specific amino resin and an aqueous dispersion.

SOLUTION: This composition comprises (A) 10-80 pts.wt. of an amino resin obtained from an amino compound of the formula, containing at least one carboxyl group on the phenyl group of benzoguanamine and (B) 20-90 pts.wt. of an aqueous dispersion of a polymer obtained by subjecting a free radical-polymerizable unsaturated monomer to emulsion polymerization. Preferably, the composition comprises the component A and (C) at least one water-soluble resin or water-dispersible resin, except the component A, selected from the group consisting of a vinyl-based polymer or a modified substance of the vinyl-based monomer obtained from a carboxyl group-containing vinyl-based monomer and/or an N-alkoxyalkyl substituted amide bond-containing monomer as an essential component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140015

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 G 12/06

C 0 8 G 12/06

C 0 8 L 61/20

C 0 8 L 61/20

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243928

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

(31) 優先権主張番号 特願平8-239109

(32) 優先日 平8(1996) 9月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-240402

(32) 優先日 平8(1996) 9月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高橋 誠治

大阪府大阪市住之江区南港中5-5-52-510

(72) 発明者 岩橋 正典

大阪府泉大津市東助松町3-3-31

(72) 発明者 佐藤 泰治

神奈川県横浜市鶴見区矢向2-8-13

(72) 発明者 大西 清

大阪府堺市晴美台3-5-3-103

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性樹脂組成物

(57) 【要約】

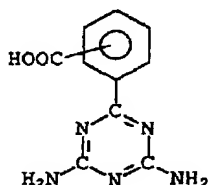
【課題】 有機溶剤含有量が低減化ならびに乾燥炉のヤニの低減化も亦、出来るという、とりわけ、硬化性などにも優れるし、加工性にも優れるし、しかも、耐水性、耐溶剤性ならびに硬度、就中、いわゆる耐レトルト性などにも優れるという、極めて実用性の高い、斬新なる水性樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 基本的には、2、3または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを必須の原料とする特定のアミノ樹脂と、ラジカル重合性不飽和単量体類の乳化重合により得られる重合体の水性分散体；あるいは此のアミノ樹脂を除いた、水溶性ないしは水分散性の樹脂とから成る、こうした特定の水性樹脂組成物の使用によって、見事に、叙上の課題を解決することが出来るというものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、下記の化学式で示されるアミノ化合物(a)から得られるアミノ樹脂(A)と、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる重合体の水性分散体(B)とを含有することを特徴とする、水性樹脂組成物。

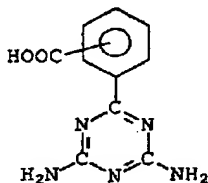
【化1】



(I)

【請求項2】 ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、下記の化学式で示されるアミノ化合物(a)から得られるアミノ樹脂(A)と、該アミノ樹脂(A)を除く、カルボキシル基含有ビニル系単量体および/またはN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体を必須の原料とする、ビニル系重合体およびビニル系重合体変性物よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)とを含有することを特徴とする、水性樹脂組成物。

【化2】



(I)

【請求項3】 前記したアミノ樹脂(A)が、2-、3-および4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドから選ばれる、少なくとも1種の化合物を必須の原料とするものである、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 前記したアミノ樹脂(A)が、前記したアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、1価アルコール化合物(C)でエーテル化反応せしめて得られるものである、請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 前記したアミノ樹脂(A)が、前記したアミノ化合物(a)と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物とを用いて得られるものである、請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 前記したアミノ樹脂(A)が、前記したアミノ化合物(a)と、尿素、メラミン、アセトグアナ

ミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物と、前記したアルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、1価アルコール化合物(C)でエーテル化反応せしめて得られるものである、請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 10~80重量部の前記したアミノ樹脂(A)と、20~90重量部の前記した重合体の水性分散体(B)とを含有することを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なる水性樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、特定のアミノ樹脂と、それぞれ、乳化重合を通して得られるという、特定の重合体の水性分散体、つまり、特定の樹脂水性分散体とから成る水性樹脂組成物に関するか、あるいは斯かるアミノ樹脂を除く、カルボキシル基含有ビニル系単量体および/またはN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体を必須の原料とする、ビニル系重合体およびビニル系重合体変性物よりなる群から選ばれる、特定の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂とから成る水性樹脂組成物に関し、

【0002】とりわけ、塗料、紙加工、繊維加工、接着、インキならびに其の他、コーティング用途などのバインダーまたは添加剤として用いられる、耐水性、耐溶剤性、硬化性ならびに加工性などに、就中、耐レトルト性などに優れた諸性質ないしは諸性能を有するという、極めて実用性の高い皮膜を与え得る水性樹脂組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】塗料業界においては、これまでも、有機溶剤溶液を主成分とする溶剤型塗料を塗装して乾燥しているという手段が採られてはいるが、その際に、多量の有機溶剤ないしは燃焼ガスの揮散をもたらし、大気を汚染すること、火災や爆発などの危険性を有すること、さらには、省資源化への対応などが問題となっていた。そこで、これらの諸問題を解決するために、種々の、いわゆる水性塗料が提案されているというのが、現状である。

【0004】すなわち、近年、地球保全ならびに労働環境の改善化が、社会的課題となっているという処から、非公害型樹脂に対する要求が大きく、それ故に、非公害型樹脂である水性樹脂の需要も亦、急速に高まっている。

【0005】とは言え、これまでに公知慣用のものとなっている水性塗料には、メチル化メラミン樹脂の如き、いわゆる、低分子量のアルキルエーテル化のアミノ樹脂が架橋剤として用いられてはいるが、水希釈性が不十分

10

20

30

40

50

である為に、塗料の有機溶剤含有量の低減化が難しいこと、あるいは低分子量のアミノ樹脂が乾燥炉内で揮散し、ヤニとして堆積して、塗装製品を汚すという基本的な欠点があった。

【0006】上述したような諸欠点を是正する為に、アルキルエーテル化アミノ樹脂を水性化する方法として、たとえば、米国特許第3,464,946号および第3,444,114号明細書などに開示されているような、オキシカルボン酸を用いるという方法などが提案されている。

【0007】しかしながら、このような手段によっても、有機溶剤含有量の低減化と、乾燥炉内のヤニの低減化と、さらには、耐水性、加工性ならびに硬度など、就中、いわゆる耐レトルト性などの優れた諸性能との全てを満足し得る、極めて実用性の高い皮膜を与え得るというような水性樹脂組成物が、就中、水性塗料用樹脂組成物が得られてはいなかった。

【0008】一方、とりわけ、乳化重合により得られる樹脂の水性分散体（樹脂水性分散体）は、揮発成分を水のみとしての製造が可能であるというために、該樹脂水性分散体それ自体の製造ならびに利用に当たって、頗る、有用なるものである。

【0009】ところで、斯かる樹脂水性分散体に用いられる架橋剤としては、前述したように、メチル化メラミン樹脂などの使用が、一般的である。しかしながら、斯かるメチル化メラミン樹脂を用いるという限りは、どうしても、とりわけ、耐水性、耐溶剤性ならびに硬化性などが不十分であるという処から、満足すべきほどの諸性能を持った水性樹脂組成物を用いることは、頗る、困難である。

【0010】就中、こうした水性樹脂組成物を、塗料ならびにインキなどのバインダーとして用いるというような場合においては、耐レトルト性に優れた、極めて実用性の高い、こうした塗料ならびにインキなどを得ることが出来ない。

【0011】上述したような理由のために、たとえば、ベンゾグアナミン樹脂の水性化などが試みられており、実際、缶外面用水性塗料などとしての実用化が進んでいる。しかしながら、上述した部類の、低分子量のアルキルエーテル化アミノ樹脂というものは、前述した通り、元々、水希釈性が不十分であるという処からも、分散媒が水であるという形の乳化重合によって得られる部類の樹脂水性分散体と混和せしめることが出来ない。

【0012】また、斯かる従来型の樹脂水性分散体は、有機溶剤の添加によって、その分散状態が破壊されるということも知られてはいるけれども、当該アルキルエーテル化アミノ樹脂は、再々、述べている通り、それ自体の水希釈性が不十分であるという処から、有機溶剤量の低減化が、頗る、困難なものであり、水性樹脂組成物の諸性能を発現するために充分なる量の当該アルキルエー

テル化アミノ樹脂を、斯かる樹脂水性分散体と混合せしめるということが出来ない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来型技術に従う限りは、どうしても、此の種の水性樹脂組成物は疎か、その水性塗料用組成物などへの展開には、自ずと、制限があるということである。

【0014】しかるに、本発明者らは、こうした水性樹脂組成物に要求される、諸性能の向上化、つまり、それぞれ、上述した優れた、皮膜性能、就中、塗膜性能と、塗料の有機溶剤含有量の低減化、ならびに乾燥炉内のヤニの低減化との全てに亘って満足させるというためには、架橋剤として、斬新なる形のアミノ樹脂を開発するべく、鋭意、研究を開始した。

【0015】したがって、本発明が解決しようとする課題は、基本的には、有機溶剤含有量が低減された、加えて、硬化性にも優れるし、しかも、耐水性、耐溶剤性、硬度ならびに加工性などにも優れた、就中、耐レトルト性にも優れるという、極めて実用性の高い、水希釈性、すなわち樹脂水性分散体との混和性に優れた新規アミノ樹脂を必須の架橋剤成分として含有することから成る、水性樹脂組成物を提供することにある。

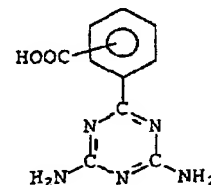
【0016】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前述したような従来型技術における未解決課題に対する抜本的な解決策を講ずると同時に、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、ベンゾグアナミンのベンゼン環にカルボキシル基が導入された形の構造を有するという、特定のアミノ樹脂の使用が、目的とする、望ましい水性樹脂組成物を与えるということを見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0017】すなわち、本発明は、基本的には、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、次の化学式

【0018】

【化3】



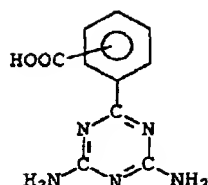
(1)

【0019】で示されるアミノ化合物(a)から得られるアミノ樹脂(A)と、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる重合体の水性分散体(B)とを含有することから成る、水性樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

【0020】併せて、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、次の化学式

【0021】

【化4】



(I)

【0022】で示されるアミノ化合物(a)から得られるアミノ樹脂(A)と、該アミノ樹脂(A)を除く、カルボキシル基含有ビニル系単量体および/またはN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体を必須の原料とする、ビニル系重合体およびビニル系重合体変性物よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)とを含有することから成る、水性樹脂組成物をも提供しようとするものである。

【0023】具体的には、一つとして、上記したアミノ樹脂(A)としては、上記したアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、さらに、1価アルコール化合物(c)で以てエーテル化反応せしめて得られるという形の、特定の樹脂を、必須の架橋剤成分として用いるという一方で、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる、水酸基不含の、特定の水性分散体を、必須のベース樹脂成分として用いるということから成る、水性樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

【0024】二つとして、同じく、上記したアミノ樹脂(A)としては、上記したアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、さらに、1価アルコール化合物(c)で以てエーテル化反応せしめて得られるという形の、特定の樹脂を、必須の架橋剤成分として用いるという一方で、特定の単量体を必須の原料とする、ビニル系重合体およびビニル系重合体変性物よりなる群から選ばれる、特定の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)を、必須のベース樹脂成分として用いるということから成る、水性樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

【0025】三つとして、上記したアミノ樹脂(A)としては、上記したアミノ化合物(a)と、尿素、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンおりなる群から選ばれる、少なくとも一つの化合物とを、原料のアミノ基含有化合物(a-1)として用い、該アミノ基含有化合物(a-1)を、アルデヒド化合物(b)と付加縮合せしめることによって得られるという形の特定の樹脂を、必須の架橋剤成分として用いるという一方で、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる、水酸基不含の、特定の水性分散体を、必須のベース樹脂成分

として用いるということから成る、水性樹脂組成物をも提供しようとするものであるし、

【0026】四つとして、上記したアミノ樹脂(A)としては、上記したアミノ化合物(a)と、尿素、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンおりなる群から選ばれる、少なくとも一つの化合物を、原料のアミノ基含有化合物(a-1)として用い、該アミノ基含有化合物(a-1)を、アルデヒド化合物(b)と付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)で以てエーテル化反応せしめることによって得られるという形の特定の樹脂を、必須の架橋剤成分として用いるという一方で、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる、水酸基不含の、特定の水性分散体を、必須のベース樹脂成分として用いるということから成る、水性樹脂組成物をも提供しようとするものである。

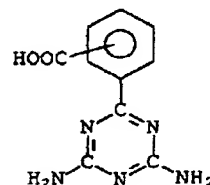
【0027】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を、詳細に説明することにするが、本発明によれば、有機溶剤含有量が低減化された、加えて、とりわけ、耐水性、耐溶剤性、耐レトルト性ならびに硬化性などにも優れるし、しかも、加工性などにも優れるという、極めて実用性の高い、水希釈性を有する、すなわち、樹脂分散体との混和性に優れた、斬新なる形のアミノ樹脂を必須の架橋剤成分として含有し、他方、必須のベース樹脂成分として、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる、水酸基不含の、特定の水性分散体をも含有することから成る、水性樹脂組成物が提供されるというものである。

【0028】ここにおいて、まず、本発明において用いられる、前記した、ベンゾグアナミンのフェニル基に、少なくとも1個のカルボキシル基を有する、下記の化学式

【0029】

【化5】



(I)

【0030】で示されるアミノ化合物(a)とは、勿論、上掲した化学式で示される通りの化合物を指称するものである。

【0031】斯かるアミノ化合物(a)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなどであるが、就中、当該化合物(a)の調製時における、いわゆる単離が行ない易いという観点から、加えて、コストなどの上

からも、2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの使用が特に望ましい。

【0032】次いで、前記したアミノ樹脂(A)とは、つまり、ベンゾグアナミンのフェニル基に、少なくとも1個のカルボキシル基を有する、前掲の化学式で示されるようなアミノ化合物(a)から得られるアミノ樹脂(A)とは、此のアミノ化合物(a)を、いわゆるアミノ基含有化合物(a-1)として用い、該化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、1価アルコール化合物(c)で以てエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂のほか、

【0033】此のアミノ化合物(a)と、尿素、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンおりなる群から選ばれる、少なくとも一つの化合物とを、両の、アミノ基含有化合物(a-1)として用い、これら両種のアミノ基含有化合物(a-1)から、上記と同様にして、該化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、1価アルコール化合物(c)で以てエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂、いわゆる混合アミノ基含有化合物(a-2)から得られる形の樹脂をも指称するものである。

【0034】すなわち、さらに詳細には、当該アミノ樹脂(A)とは、アミノ化合物(a)と、尿素、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンおりなる群から選ばれる、少なくとも一つの化合物と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめ、1価アルコール(c)でエーテル化せしめて得られる形の樹脂を指称するものである。勿論のことながら、本発明においては、当該アミノ樹脂(A)として、上述のアミノ化合物(a)を用いて得られるアミノ樹脂に、さらに、公知慣用の種々のアミノ樹脂をも併用することを、決して、妨げるものではない。

【0035】上述した混合アミノ基含有化合物(a-2)の中の、2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの使用割合は、乳化重合により得られる重合体の水性分散体(B)と混和可能なる水希釈性が得られるということさえあれば、いかなる範囲内でもよく、特に、その割合が限定されるというようなものではない。

【0036】一例として、当該アミノ基含有化合物(a-2)の中で、たとえば、ベンゾグアナミンを併用しようとする場合においては、これらの2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの使用割合は、当該化合物(a-2)の100重量部に対して、約5重量部以上

が、就中、10重量部以上であるということが望ましい。

【0037】すなわち、約5重量部以上、好ましくは、10重量部以上とすることにより、得られるアミノ樹脂(A)の水希釈性が充分となり、したがって、得られる此のアミノ樹脂(A)の有機溶剤含有量の低減化が可能となり、ひいては、乳化重合を通して得られる重合体の水性分散体(B)との混和性が、一層、良好となるということである。

【0038】次いで、当該アミノ樹脂(A)の調製に際して用いられる、前記したアルデヒド化合物(b)としては、勿論、此の種のアミノ樹脂の製造に用いられている部類の公知慣用の種々の化合物であればよく、特に制限はないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドまたはグリオキザールなどであり、これらは単独使用でも、2種以上の併用でもよいことは、勿論である。就中、反応性ならびにコストなどの面から、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはグリオキザールの使用が望ましい。

【0039】次いで、当該アミノ樹脂(A)の調製に際して用いられる、前記した1価アルコール化合物(c)とは、主として、アミノ基含有化合物と、アルデヒド化合物(b)とからの反応生成物を安定化せしめるために必要なものであり、の当該1価アルコール化合物(c)としても亦、勿論、此の種のアミノ樹脂の製造に用いられている部類の公知慣用の種々の化合物であればよく、特に制限はないが、

【0040】それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ(iso-)プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールもしくはラウリルアルコール；

【0041】あるいはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルまたはエチレングリコールモノブチルエーテルなどであり、さらには、アリルアルコールなどであるが、それらのいずれもが、通常は、単独で以て、るいは其れ等の併用の形で以て用いられる。就中、反応性、コスト、ならびに得られるアミノ樹脂の架橋性などの観点から、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコールまたはイソブチルアルコールなどが、特に好ましく使用される。

【0042】当該アミノ樹脂(A)を調製するには、公知慣用の種々の製造方法を利用し採用することが出来、たとえば、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも

1個のカルボキシル基を有する、前掲した化学式で示されるアミノ化合物(a)を含むアミノ基含有化合物の1.0モルに対して、まず、アルデヒド化合物(b)が1.5~8.0モルとなるような割合で、しかも、1価アルコール化合物(c)が4.0~20.0モルとなるような割合で、これらの原料化合物成分を反応せしめるというようにすればよい。

【0043】たとえば、1価アルコール化合物(c)に、アルデヒド化合物(b)を加えた形の溶液に対して、さらに、アミノ化合物(a)を、酸性触媒の存在下において、約40~約120℃なる温度で、約20~約180分間のあいだ反応せしめ、縮合反応ならびにエーテル化反応を、同時に行なうというようにすればよい。

【0044】あるいは、1価アルコール化合物(c)に、アルデヒド化合物(b)を加えた形の溶液に、まず、メラミンまたはベンゾグアナミンなどのような、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、前掲した化学式で示されるアミノ化合物(a)以外のアミノ化合物を加え、縮合反応ならびにエーテル化反応の途中で、

【0045】つまり、2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを除くアミノ基含有化合物(a-2)を加え、縮合反応ならびにエーテル化反応の途中で、

【0046】今度は、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、前掲した化学式で示されるアミノ化合物(a)を加えるというように、つまり、2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを加えるというようにしてもよい。

【0047】本発明において用いられる、当該アミノ樹脂(A)は、粘度、分子量、ならびにアルコールあるいは炭化水素系溶剤などによるトレランスなどのチェックを行ない、所望のスペック値に達した時点で以て、反応を終了させるというようにすればよい。

【0048】上述したようにして調製された当該アミノ樹脂(A)は、そのままの状態で利用し適用することが出来るが、通常は、残存する多量の未反応の低級アルコールや、該アミノ樹脂(A)の調製時に用いられた有機溶剤などを除去せしめるという目的で以て、蒸留などのような、公知慣用の種々の手段により、これらを蒸留あるいは水と共沸除去せしめ、次いで、水と混和し得る有機溶剤を併用するということによって、安定なる、此のアミノ樹脂(A)の溶液を得て、これを利用することが出来る。

【0049】ここにおいて、混和し易い有機溶剤としては、勿論、公知慣用の種々の化合物が、特段の限定もなく、そのまま、使用し得るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルエチルケトン、ジメチルケトンまたはジアセトンアルコールの

如き、各種のケトン類；

【0050】エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ(イソ)プロピルエーテル、エチレングリコールモノ(イソ)ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテルまたは3-メチル-3-メトキシブタノールなどをはじめ、

【0051】これらのほかにも、さらに、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルまたはジプロピレングリコールジメチルエーテルの如き、各種のエーテルアルコール類ないしはエーテル類；

【0052】あるいはエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートまたは1-メトキシ-2-プロピルアセテートの如き、各種のエステル類ないしはエーテルエステル類であるとか、さらには亦、前掲した、それぞれ、メチルアルコール、エチルアルコール、(イソ)プロピルアルコール、sec-ブチルアルコールまたはtert-ブチルアルコールにより代表される、C₁~C₄なる低級アルコール類をはじめ、さらには、フルフリルアルコールの如き、各種のアルコール類などであるが、これらは単独でも、2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0053】勿論、前掲したC₁~C₄なる低級アルコール類という、いわゆる1価アルコール化合物(c)のうちで、エーテル化に関与しないような、余分のC₁~C₄なる低級アルコール類の存在も、斯かる水性化にとっては、効果的ではあるけれども、上掲したような、水および/または此の水と混和し得る有機溶剤を併用するいうようにすればよく、このようにすることによって、こうした水性化を、一層、好ましく行なうということが出来る。

【0054】なお、こうした水性化に際して、当該アミノ樹脂(A)中に導入されたカルボキシル基を、塩基性物質によって中和せしめたりするようにしてもよいし、あるいは斯かる中和処理を省略するというようにしてもよいことは、勿論である。

【0055】かくして、公知慣用の種々の方法により、当該アミノ樹脂(A)中に導入されたカルボキシル基を、塩基性物質により中和せしめるということによって、水と混和し得る有機溶剤の代わりに、水を加えた形

10

20

30

40

50

での水性化をも行なうということが出来る。

【0056】就中、当該アミノ樹脂(A)中に導入されたカルボキシル基を、塩基性物質により中和せしめるといことは、当該アミノ樹脂(A)それ自体の安定性；乳化重合せしめて得られる重合体の水性分散体(B)との混和性；ならびに得られる目的水性樹脂組成物の安定性などの面からも、望ましいことである。

【0057】すなわち、かくして、当該アミノ樹脂

(A)中に導入されたカルボキシル基を、アンモニアまたは有機アミン類などのような、種々の揮発性塩基(性物質)で以て、完全中和ないしは部分中和せしめて、水に、あるいは水と水可溶性溶媒との混合物に溶解ないしは分散化せしめるといようにすればよい。

【0058】斯かる中和に際して用いられる上記した塩基性物質としては、特に制限されるものではないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの如き、各種の無機塩基類；モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソブチルアミンまたはトリエチルアミンの如き、各種のアルキルアミン類；

【0059】モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、N, N-ジメチルアミノエタノール〔(N, N-)ジメチルエタノールアミン〕、N, N-ジエチルアミノエタノール、2-アミノ-2-メチルプロパノールまたはトリエタノールアミンの如き、各種のヒドロキシルアミン類；

【0060】あるいはエチレンジアミン、ジエチレントリアミンまたはトリエチレントトラミンの如き、各種の、いわゆる多価アミン類などをはじめ、さらには、モルホリン(テトラヒドロパラオキサジン)の如き、各種の複素環式アミン類(環状アミン類)などで代表されるような、種々の有機アミン類などであるが、これらは単独使用でも、2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0061】さらに、上記した水可溶性溶媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ジメチルケトン、メチルエチルケトンまたはジアセトンアルコールの如き、各種のケトン類；

【0062】エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルもしくはエチレングリコールモノ(イソ)プロピルエーテル、

【0063】エチレングリコールモノ(イソ)ブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、1, 3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテルもしくは3-メチル-3-メトキシブタノール、

【0064】ジエチレングリコールモノメチルエーテ

ル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルもしくはトリエチレングリコールジメチルエーテル、

【0065】またはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルもしくはジプロピレングリコールジメチルエーテルの如き、各種のエーテルアルコール類ないしはエーテル類；

【0066】あるいはエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートまたは1-メトキシ-2-プロピルアセテートの如き、各種のエステル類ないしはエステルアルコール類などであるとか、

【0067】さらには、前掲した、メチルアルコール、エチルアルコール、(イソ)プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールまたはフルフリルアルコールなどのような、種々のアルコール類などであるが、これらは単独使用でも、2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0068】水性化の方法としては、得られたアミノ樹脂(A)に、攪拌しながら、水を、徐々に滴下して行って、いわゆる転相乳化せしめるといようにしても、あるいは溶解せしめるといようにしてもよいし、さらには、よく攪拌されている中に、得られたアミノ樹脂(A)を、徐々に滴下せしめるといようにしてもよい。

【0069】通常は、得られたアミノ樹脂(A)を、約60℃以下の温度において、高速攪拌しながら、水を、徐々に滴下して行って、転相乳化せしめるといような方法であるとか、あるいは溶解せしめるといような方法によるのが、望ましい。

【0070】水性化に当たっては、勿論、公知慣用の種々のホモキサーまたはホモジナイザーなどによる、機械的な剪断力を与えるという方法を併用することも出来、そうした場合には、安定なる当該アミノ樹脂(A)を得る上で以て、特に望ましいことである。

【0071】さらに、斯かる水性化に当たっては、超音波を作用せしめるといような方法も、望ましい方法の一つである。また、得られたアミノ樹脂(A)を水性化せしめるに際して、予め、前述した当該アミノ樹脂(A)に、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用することは、安定なる当該アミノ樹脂(A)水性液を得る上で以て、一層、望ましい方法であると言い得よう。

【0072】かくして得られる、水性化された当該アミノ樹脂(A)は、水によって、無限大に、希釈が可能であるものとなる。

【0073】本発明に係る水性樹脂組成物を構成している、一必須成分たる、前記した、ラジカル重合性不飽和

10

20

30

40

50

単量体類を乳化重合せしめて得られる重合体の水性分散体(B)は、勿論、此のラジカル重合性不飽和単量体成分を乳化重合せしめるということによって得られるものではあるが、特に、その条件が特定され、限定されるというようなものではない。

【0074】なお、乳化重合により得られる重合体の水性分散体(B)としては、つまり、当該樹脂水性分散体(B)としては、勿論ながら、前述したアミノ樹脂

(A)と反応し得る官能基としての一つである水酸基を有しているというもの(水酸基含有の重合体の水性分散体)であってもよいし、此の水酸基を、全く、有していないというもの(水酸基不含の重合体の水性分散体)であってもよい、ということである。

【0075】また、斯かるラジカル重合性不飽和単量体成分の乳化重合においては、場合によっては、有機溶剤を併用するということが可能ではあるが、溶剤規制、環境対策ならびに生産性などの面からは、全く、使用しないか、あるいは必要最小限の量にとどめるということが望ましい。

【0076】なおまた、本発明においては、ラジカル重合性不飽和単量体類を乳化重合せしめて得られる重合体の水性分散体(B)と、片や、前述したアミノ樹脂

(A)を除く、カルボキシル基含有ビニル系単量体および/またはN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体を必須の原料成分とする、ビニル系重合体およびビニル系重合体変性物よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)のうちの後者の方の水分散性樹脂(C)とは、界面活性剤、就中、いわゆる乳化剤の使用の有無の上で、明確に区別しているということを理解されたい。

【0077】斯かるラジカル重合性不飽和単量体成分を構成している、前述したアミノ樹脂(A)と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体類〔以下、単量体類(d-1)ともいう。〕とは、該単量体類(d-1)中に存在している官能基が、アミノ樹脂(A)の有する官能基と反応し得る化学結合を形成し得る官能基であることを特徴とするものであって、こうした形の化合物を指称するものである。

【0078】なお、本願明細書においては、たとえば、それぞれ、アクリル酸2-ヒドロキシエチルを、2-ヒドロキシエチルアクリレートと言ひ、あるいはメタクリル酸グリシジルを、グリシジルメタクリレートと言うようにして、二通りの呼称をすることがあるが、そのこと自体は、当業者に自明であるということである。

【0079】具体的には、特に制限されるものではないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸3-ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-

ヒドロキシブチル、アリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアクリレートまたはグリセロールモノメタクリレートの如き、各種の水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体類；

【0080】アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸ハーフエステル、イタコン酸ハーフエステル、無水アクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、2-メタクリロイルプロピオン酸または2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸の如き、各種のカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)；

【0081】アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルまたはアリルグリシジルエーテルの如き、各種のグリシジル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドまたはN-アルキルアクリルアミドの如き、各種のアミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体類；

【0082】N-メチロールアクリルアミドまたはN-メチロールメタクリルアミドの如き、各種のN-アルキロールアミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体類；N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドまたはN-イソブトキシメチルアクリルアミドの如き、各種のN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体類などであるが、勿論、これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。

【0083】就中、乳化重合時の重合体水性分散体(樹脂水性分散体)の安定性；ならびに目的水性樹脂組成物の貯蔵安定性などの面からも、水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体類および/またはN-アルコキシメチル置換アミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体類の使用が、特に望ましい。

【0084】上掲したような各種の単量体類(d-1)全成分中に占める、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)以外の、前述したアミノ樹脂(A)と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体類(d-1)の使用割合としては、単量体類(d-1)成分の100重量部に対し、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)以外の、アミノ樹脂(A)と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体類(d-1)の約3~約70重量部なる範囲内が、就中、5~50重量部なる範囲内が適切である。

【0085】すなわち、約3重量部未満であるというような場合には、どうしても、架橋密度などが低くなり易く、ひいては、得られる目的水性樹脂組成物の硬化物それ自体の、とりわけ、耐水性ならびに硬度などが劣り易くなるし、一方、約70重量部を超えて余りにも多くなるというような場合には、どうしても、乳化重合時に於ける樹脂水性分散体の安定性が低下し易くなるので、い

ずれの場合も好ましくない。

【0086】また、単量体類(d-1)全成分中に占める、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)の使用割合としては、単量体類(d-1)成分の100重量部に対し、該カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)の約0.1~約50重量部なる範囲内が、就中、2~30重量部なる範囲内が適切である。

【0087】すなわち、約0.1重量部未満であるというような場合には、どうしても、樹脂水性分散体の安定性などが劣り易くなるし、一方、約50重量部を超えて余りにも多くなるというような場合には、どうしても、得られる目的水性樹脂組成物の硬化物それ自体の、とりわけ、耐水性などが劣る結果となるので、いずれの場合も好ましくない。

【0088】したがって、単量体類(d-1)成分中に占める、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)の使用割合を、上述したように、2~30重量部とすることによって、これらの諸性能のバランス化が極めて良好となるということである。

【0089】また、これらと共重合可能なる其の他の、前記したラジカル重合性不飽和単量体類(d-1)成分としては、特に制限はなく、一般的に用いられているというようなものであれば、いずれをも用いることが可能であり、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0090】アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルまたはアクリル酸2-エチルヘキシルの如き、各種のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルまたはメタクリル酸シクロヘキシルの如き、各種のメタクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸の各エステル類；

【0091】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルまたは第3級カルボン酸ビニルの如き、各種のビニルエステル類；スチレンまたはビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル系化合物；ビニルピロリドンの如き、各種の複素環式ビニル系化合物などをはじめ、さらには、塩化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテルまたはビニルケトンなどであるし、

【0092】さらには亦、塩化ビニリデンまたはふっ化ビニリデンの如き、各種のハロゲン化ビニリデン類；あるいはエチレンまたはプロピレンの如き、各種の α -オレフィン類などであるが、勿論、これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。

【0093】また、これらと共重合可能なる其の他の、前記したラジカル重合性不飽和単量体類(d-1)成分として、樹脂水性分散体(B)の、有機溶剤に対する化学的安定性、ならびに得られる目的水性樹脂組成物の耐溶剤性などの面からも、樹脂水性分散体(B)の粒子内

部に、架橋構造を持たせるような官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体類を用いることも可能である。

【0094】具体的には、特に制限されるものではないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランまたは γ -メタクリロイルプロピルジエトキシメチルシランなどのような各種の加水分解性シリル基含有ラジカル重合性不飽和単量体；

10 【0095】アクリロイルイソシアナートまたはアクリロイルイソシアナートエチルのフェノール付加物などのような各種のイソシアナート基含有ラジカル重合性不飽和単量体；あるいはジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロバントリアクリレートまたはトリアリルシアメレートなどのような、ラジカル重合性不飽和結合を2個以上有する各種の単量体などであるが、これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

20 【0096】ラジカル重合性不飽和単量体(d-1)成分の乳化重合において、得られる共重合体の分子量調節のために、連鎖移動剤を使用することも可能である。

【0097】具体的には、特に制限されるものではないが、当該連鎖移動剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタンまたはtert-ヘキサデシルメルカプタンなどのような各種のアルキルメルカプタン類；

30 【0098】ベンジルメルカプタンまたはドデシルベンジルメルカプタンなどのような各種のアルキルベンジルメルカプタン類；チオグリコール酸、チオリンゴ酸などのような各種のチオカルボン酸類あるいは其の塩類；n-ブチルチオグリコネートまたはドデシル-3-メルカプトプロピオネートなどのような各種のチオカルボン酸アルキルエステル類；

40 【0099】モノエタノールアミンチオグリコレートの如き、各種の含窒素チオール類；トリメトキシシリルプロピルメルカプタンなどに代表されるような各種の反応性官能基含有メルカプタン類；あるいは α -メチルスチレンダイマーなどのような各種のダイマー型連鎖移動剤などである。

【0100】また、このほかにも、トリエチルアミンまたはトリブチルアミンなどのような各種の有機アミン類；あるいは四塩化炭素またはアセトアルデヒドなどのような各種の有機溶剤類なども挙げられるが、これらは単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

50 【0101】また、この樹脂水性分散体(B)の調製においては、乳化重合で行なうという処から、界面活性剤を使用した方が、重合安定性の観点からも望ましいということである。

【0102】使用し得る上記界面活性剤としては、一般的に乳化重合において使用されているようなものであれば、特に制限はないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ナトリウム・ジアルキルスルホサクシネートまたはアルキルフェニルポリオキシエチレンサルフェート・ナトリウム塩ないしはアンモニウム塩などのような各種のアニオン性界面活性剤；

【0103】ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルまたはポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などのような各種のノニオン性界面活性剤；あるいは分子中にラジカル重合性不飽和結合を有する形の各種の界面活性剤、いわゆる反応性界面活性剤などであるが、勿論、これら以外にも、一般的に乳化重合において使用しているような種々の界面活性剤であれば、問題なく、用いるということが出来る。

【0104】こうした界面活性剤の使用量は、特に制限されるものではないが、一般的に乳化重合において使用されているような量、すなわち、ラジカル重合性不飽和単量体(d)成分の100重量部当たり、約0.2～約10重量部なる範囲内が適切である。

【0105】乳化重合の方法は、公知慣用の種々の方法で以て行なうことが出来るが、たとえば、ラジカル重合性不飽和単量体(d)成分の100重量部当たり、ラジカル重合開始剤を、約0.1～約5重量部の範囲内となるように使用し、そして、水媒体を、約50～約1,000重量部の範囲内となるように使用して、40～90℃程度の温度で以て重合反応を行なうというようにすることが出来る。

【0106】また、上記したラジカル重合開始剤と、還元剤の約0.1～約5重量部とを併用するという形の、いわゆるレドックス重合によっても行なうことが出来る。この際に、鉄イオンや銅イオンなどのような、いわゆる多価金属塩イオンを生成する化合物を、促進剤として併用することも亦、可能である。

【0107】上述のような反応で以て用いることの出来るラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムまたは過硫酸アンモニウムなどのような各種の過硫酸塩類；アゾビスイソブチロニトリルあるいは其の塩酸塩などのような各種のアゾ系開始剤；あるいは過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシドまたはクメンヒドロパーオキシドなどのような各種の過酸化物系開始剤などである。

【0108】また、これらのラジカル重合開始剤と併用可能なる前記還元剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ナトリウムまたはL-アスコルビン酸などである。

【0109】乳化重合時の固形分濃度は、実用的なる観点からも、本発明に係る水性樹脂組成物を調製するに当たって用いる樹脂水性分散体(B)が、約10～約70重量%の固形分濃度となるようにするのが望ましく、また、ラジカル重合性不飽和単量体(d-1)、ラジカル重合開始剤および還元剤は、一括仕込み、連続滴下あるいは分割添加などのような公知慣用の種々の技術によって行なうということが出来る。

【0110】すなわち、乳化重合の方法としては、一般的なる乳化重合法に加えて、無乳化剤乳化重合法、シード乳化重合法、マイクロエマルジョン重合法、パワーフィード法あるいはショットグロース法などのような種々の方法を採用し適用することも亦、可能である。

【0111】また、乳化重合により得られる、2種以上の、別々に調製された樹脂水性分散体を混合せしめることによって、樹脂水性分散体(B)とすることも出来る。なお、本発明においては、前述した通り、それぞれ、水酸基を有しているという形の水酸基含有樹脂類(水酸基含有の重合体の水性分散体)であってもよいし、此の水酸基を、全く、有していないという形の、水酸基不含の樹脂類(水酸基不含の重合体の水性分散体)であってもよいということである。

【0112】上述のようにして調製される、当該重合体の水性分散体(B)、つまり、当該樹脂水性分散体(B)は、勿論ながら、そのままの状態でも利用し適用することが出来るけれども、

【0113】前記したカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体(d'-1)を使用するということによって、当該樹脂水性分散体(B)を調製するような場合には、かくして得られる当該樹脂水性分散体(B)を、塩基性物質によって中和せしめるといようにした方が、アミノ樹脂(A)との混和性、ならびに得られる目的水性樹脂組成物の安定性などの面からも、特に望ましい。

【0114】使用し得る上記塩基性物質としては、特に制限されるものではないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのような各種の無機塩基；メチルアミン、イソブチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンまたはモルホリンなどのような各種の有機アミン類；あるいはアンモニアなどである。

【0115】本発明において使用される、それぞれ、アミノ樹脂(A)ならびに樹脂水性分散体(B)の使用量としては、樹脂固形分を基準として、得られる目的水性樹脂組成物の樹脂固形分の100重量部に対し、アミノ樹脂(A)の約5～約80重量部なる範囲内が、そして、樹脂水性分散体(B)の約20～約95重量部なる範囲内が適切であるし、好ましくは、アミノ樹脂(A)の20～60重量部なる範囲内が、そして、樹脂水性分

散体(B)の40~80重量部なる範囲内が適切である。

【0116】アミノ樹脂(A)の使用量が、約5重量部未満というような場合には、どうしても、架橋密度が低くなるという結果、得られる水性樹脂組成物の硬化物の、とりわけ、耐水性ならびに硬度などが劣り易くなるし、一方、約80重量部を超えて余りにも多くなるという場合には、どうしても、得られる水性樹脂組成物の硬化物の、とりわけ、可撓性などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0117】本発明に係る水性樹脂組成物を構成している、さらなる一必須成分たる、前記した、アミノ樹脂(A)を除く、カルボキシル基含有ビニル系単量体および/またはN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体を必須の原料として用いて得られる、ビニル系重合体およびビニル系重合体変性物よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)とは、勿論、こうした特定のビニル系単量体を必須の原料として用いて得られるという形の、特定のビニル系重合体およびビニル系重合体変性物を指称するものではあるが、特に、それらのもののみに特定され、限定されるというようなものではない。

【0118】まず、斯かる特定の水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)のうちの、水性アクリル樹脂〔以下、水性樹脂(C-1)ともいう。〕の特に代表的なものとしては、分子側鎖に、カルボキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはポリエーテル基などで代表されるような種々の親水性基を有している形のものを、さらに好ましくは、N-アルコキシアルキル置換アミド結合などで代表されるような、各種の、いわゆる架橋用の官能基をも有している形のものを挙げる事が出来る。

【0119】ここにおいて、該親水性基のうちでも、カルボキシル基またはカルボキシレート基を、主たる親水性基として有する形のものの使用が、特に望ましい。

【0120】斯かる水性アクリル樹脂たる水性樹脂(C-1)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、カルボキシル基含有ビニル系単量体たる、前述のラジカル重合性不飽和単量体類(d'-1)と、架橋用の官能基を有するビニル系単量体(架橋用官能基含有ビニル系単量体)と、これらと共重合可能なる其他のビニル系単量体とからなる単量体混合物を、有機溶剤中で、ラジカル重合せしめるということによって、通常、数平均分子量で以て、大約1,000~大約30,000なる範囲内の共重合体を得。

【0121】次いで、かくして得られる共重合体の溶液から、必要により、余剰の有機溶剤を、減圧蒸留せしめたのちに、アンモニアまたは前掲したような種々の有機アミン類などで代表される、種々の揮発性塩基(性化合物)で以て、カルボキシル基を、完全中和ないしは部分

中和せしめ、水に、あるいは水と前掲したような種々の水可溶性溶媒との混合物に、溶解ないしは分散化せしめるということによって得られるような形のものである。

【0122】また、上述したようにして調製される、有機溶剤を含有する水性アクリル樹脂、つまり、水性アクリル樹脂の溶液から、此の有機溶剤を、水と共に、減圧蒸留せしめるという方法によって、有機溶剤含有量の低い、目的の水性アクリル樹脂を得ることも出来ることは、勿論である。

10 【0123】ここにおいて、前記した架橋用の官能基とは、熱硬化用の官能基として用いる場合には、アミノプラスチック樹脂、フェノプラスチック樹脂ないしはブロック・イソシアネート樹脂(ブロック・イソシアネート化合物)またはカルボン酸などのような、一般的には、いわゆる架橋剤成分として組み合わせ得る、該架橋剤成分と反応し得る官能基を指称するものである。

20 【0124】当該水性アクリル樹脂を調製するに際して使用される、カルボキシル基含有ビニル系単量体のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはフマル酸などであるが、就中、アクリル酸またはメタクリル酸などの使用が望ましい。

【0125】こうしたカルボキシル基含有ビニル系単量体の使用量としては、単量体合計量の大约1~大約25重量%なる範囲内とするのが、好ましくは、2~20重量%なる範囲内とするのが適切である。

30 【0126】架橋用官能基含有ビニル系単量体のうちの、まず、N-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体類(N-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体)としては、勿論、公知慣用の種々の化合物が使用し得るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0127】N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドまたはN-イソブトキシ(メタ)アクリルアミドなどであるが、

40 【0128】該N-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体の使用量としては、単量体合計量の大约2~大約60重量%なる範囲内とするのが、好ましくは、5~50重量%なる範囲内とするのが適切である。

【0129】また、その他の架橋用官能基含有ビニル系単量体としては、勿論、公知慣用の種々の化合物が使用し得るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、前掲したような種々の水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体類(水酸基含有含有ビニル系単量体)などである。

50 【0130】さらに、上記した、カルボキシル基含有ビニル系単量体(d'-1)と、架橋用官能基含有ビニル

系単量体と、これらの両単量体と共重合可能なる其の他のビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、それぞれに前掲しているような、各種のアクリル酸エステル類；各種のメタクリル酸エステル類；各種の芳香族ビニル系化合物；各種のビニルエステル類などをはじめ、

【0131】それらに加えるに、さらには、ステアリル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアジッドホスフェートまたはベンジル（メタ）アクリレートの如き、各種の（メタ）アクリル酸エステル類；

【0132】さらには亦、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチルまたはイタコン酸ジブチルの如き、各種の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類などであり、勿論、これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。

【0133】さらにまた、上述したような水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂（C）のうちの、アクリル樹脂変性した樹脂類（アクリル樹脂変性物）〔以下、水性樹脂（C-2）ともいう。〕の特に代表的なものとしては、アクリル樹脂変性アルキド樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性ウレタン樹脂またはアクリル樹脂変性ポリエステル樹脂などを挙げることが出来る。

【0134】斯かるアクリル樹脂変性物たる水性樹脂（C-2）を調製するためには、公知慣用の種々の製造方法を利用し採用することが出来ることは、勿論である。

【0135】すなわち、たとえば、斯かるアクリル樹脂変性アルキド樹脂として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、（1）テトラヒドロ無水フタル酸を用いた形の、いわゆるアルキド樹脂の存在下で以て、上述したようなビニル系単量体類を、いわゆるラジカル重合せしめて、いわゆるアクリル・グラフトするというような方法であるとか、

【0136】あるいは（2）予め、合成せしめておいた形の、いわゆるアルキド樹脂中のカルボキシル基に対し、グリシジルメタクリレートなどのような、各種のグリシジル基・ビニル基併有単量体類を付加反応せしめ、かくして得られる付加反応生成物たる、いわゆる変性樹脂類の存在下で、上述したようなビニル系単量体類をラジカル重合せしめるといような方法などを適用することが出来る。

【0137】あるいはまた、たとえば、斯かるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂として特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、（1）エポキシ樹脂の存在下で以て、上述したようなビニル系単量体類をラジカ

ル重合せしめ、アクリル共重合体を、エポキシ樹脂骨格にグラフトせしめるといような方法であるとか、

【0138】あるいは（2）予め、上述したような方法で以て、高酸価のアクリル樹脂を合成せしめ、しかるのちに、前掲した、いわゆる、3級アミンの存在下で以て、エポキシ樹脂中のエポキシ基と、該アクリル樹脂中のカルボキシル基の一部を反応せしめるといことによつてグラフト・ポリマーを得て、残ったカルボキシル基で以て水性化せしめるといような方法などを適用することが出来る。

【0139】また、本発明において用いられる、前述したアミノ樹脂（A）を除く、特定のビニル系単量体を必須の原料成分とする、ビニル系重合体および／またはビニル系重合体変性物なる水溶性樹脂ないしは水分散性の樹脂（C）としては、その固形分酸価が大約10～大約200なる範囲内が適切であり、此の酸価が大約10未満であるといような場合には、どうしても、水性化が劣り易くなるし、一方、大約200を超えて余りにも高くなるといような場合には、どうしても、耐水性が劣り易くなるし、

【0140】他方の上掲したような架橋用の官能基含有ビニル系単量体類の使用量が、大約5未満であるといような場合には、どうしても、架橋密度が低くなり、ひいては、得られる塗膜の、とりわけ、硬度ならびに耐水性などが、就中、耐レトルト性などが劣り易くなるし、一方、大約50を超えて余りにも高くなるといような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが劣り易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0141】以上において記述して来たような、それぞれ、特定のアミノ樹脂（A）と、該特定のアミノ樹脂（A）を除いた、当該水溶性樹脂ないしは水分散性の樹脂（C）、就中、水性樹脂（C-1）または水性樹脂（C-2）との使用割合としては、本発明の効果を発現し得るような範囲内であれば、いかなる範囲内でも差し支えが無く、

【0142】通常は、得られる目的の水性塗料組成物の樹脂固形分を基準として、成分（A）の大約5～大約70重量%と、成分（C）の大約30～大約95重量%とからなるといような割合内が適切であるし、好ましくは、（A）の10～60重量%と、（C）の40～90重量%とからなる割合内が適切であり、斯かる割合内で以て、本発明の効果を、より一層、顕著に発現せしめることが出来る。

【0143】成分（A）が大約5重量%未満といような場合には、どうしても、架橋密度が低くなるという結果、塗膜の、とりわけ、耐水性ならびに硬度などが、就中、いわゆる耐レトルト性などが劣り易くなるし、

【0144】一方、成分（A）が大約70重量%を超えて余りにも多くなるい場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが低下し易くなるので、い

10

20

30

40

50

れの場合も好ましくない。

【0145】本発明の水性塗料組成物には、必要に応じて、さらに、アミン類でブロック化せしめた形の、たとえば、パラトルエンスルホン酸（p-トルエンスルホン酸）、ドデシルベンゼンスルホン酸またはジノニルナフタレンスルホン酸などのような種々のスルホン酸系触媒類や、磷酸、磷酸メチルエステル、磷酸エチルエステルまたは磷酸ブチルエステルなどのような種々の磷酸系触媒類；

【0146】あるいは前掲したような揮発性塩基（性化合物）によりブロックされた形の、これらのアミン塩などを、いわゆる硬化触媒として使用し、樹脂固形分100重量部に対して、通常、大約0.1〜大約1重量部となるような範囲内で以て、配合せしめるというようにしてもよい。

【0147】また、同様にして、塗料用として公知慣用の、それぞれ、顔料類、あるいはレベリング剤、消泡剤、（潤）滑剤、顔料分散剤、タレ防止剤、色分かれ防止剤、つや消し剤、紫外線吸収剤または老化防止剤などのような、種々の添加剤類を配合せしめることが可能であることも、勿論である。

【0148】さらにまた、上述して来たような、それぞれ、硬化触媒、顔料類または種々の添加剤類を用いるに際しては、公知慣用の種々の混合ないしは練肉方法を利用し適用することが出来る。これらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、ロールミル、サンドミル、ボールミルまたはベイント・ミキサーなどである。

【0149】本発明に係る水性塗料組成物は、たとえば、浸漬法、刷毛塗り、スプレー塗装またはロール塗装などのような、公知慣用の種々の方法によって塗装することが出来、そして、たとえば、木、紙、繊維、プラスチック、セラミックス、無機質セメント基材、鉄または非鉄金属などのような、各種の被塗物基材の表面に塗装されて、優れた諸性能を付与することが出来る。

【0150】また、本発明に係る水性塗料組成物は、通常、大約80〜大約300℃なる範囲内の温度で以て、約5秒間〜約30分間というような加熱条件で以て焼き付けを行なうということによって、諸性能の優れた、極めて実用性の高い硬化皮膜（硬化塗膜）を形成するというものである。

【0151】かくして得られる、本発明に係る水性塗料組成物は、就中、一般の金属素材ないしは金属製品などに、就中、PCM（プレ・コート・メタル）などに利用することが出来るが、とりわけ、金属缶またはフィルム・ラミネート缶などのような飲料缶ないしは食缶用などとして、大いに、役立つというものである。

【0152】

【実施例】次に、本発明を、製造例、比較製造例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することに

するが、本発明の技術的思想を逸脱しない限り、本発明は決して、これらの例示例のみに、限定されるというものではない。以下において、部および％は、特に断りのない限り、すべて、重量基準であるものとする。

【0153】製造例1〔2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの調製例〕

【0154】冷却管（還流冷却管）、温度計、攪拌装置（攪拌機）および窒素ガス導入管を備えた、ガラス製の反応容器に、水酸化カリウムの28部を仕込んで、50℃で以て、1，300部のジメチルスルホキシドに溶解せしめると共に、かくして得られる溶液に、フタロニトリルの128部およびジシアンジアミドの84部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、3時間のあいだ加熱せしめてから、イオン交換水の225部をも仕込み、ここに生成した2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾニトリルを吸引濾過せしめた。

【0155】次いで、かくして得られた、この2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾニトリルを、イオン交換水の1，200部およびメチルアルコール1，200部を用いて洗浄し、100℃で以て乾燥せしめた。

【0156】このようにして生成した、207部の2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾニトリルを、1，300部のジメチルスルホキシドに溶解させ、メチルスルホン酸の2部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、5時間のあいだ加熱せしめたのち、イオン交換水の225部を加えて、ここに生成した2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドを吸引濾過せしめた。

【0157】しかるのち、イオン交換水の1，200部およびメチルアルコールの1，200部を用いて洗浄せしめ、100℃で以て乾燥せしめた処、融点が250℃なる2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの224部が得られた。

【0158】製造例2〔アミノ樹脂（A）の調製例〕
水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの231部と、「コーエイホルミットNB」〔広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマル溶液の商品名であって、ホルムアルデヒド／n-ブチルアルコール／水＝4／5／1（重量部比）なる組成のもの〕の300部と、n-ブチルアルコールの368部とを仕込み、攪拌しながら加熱をして、反応温度を90℃にするべく昇温した処、同温度に到達してから、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

【0159】さらに、1時間のあいだ、同温度で、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、3時間のあいだ反応を行なったのち、ジメチルエタノールアミンによって、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、n-ブチルアルコールおよび水を、減圧下（80mm水銀柱）において、不揮発分が70%となるまで留去せしめ、イオン交換水の55部で以て希釈せしめた。

【0160】かくして、不揮発分（測定条件=108℃/2時間）が60.2%なる、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。

【0161】この樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度（以下同様）はZ₁であったし、ガードナー法による色数（以下同様）は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂（A-1）と略記する。

【0162】製造例3（同上）

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの231部、92%ホルムアルデヒドの114部およびメチルアルコールの480部を仕込み、攪拌しながら加熱をして、反応温度を70℃にするべく昇温した。

【0163】温度が此の70℃に到達してから10分後にして、反応溶液は均一となった。さらに、3時間のあいだ、この温度で、反応を継続せしめてから、ジメチルエタノールアミンによって、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコールおよび水を、減圧下（80mm水銀柱）で、不揮発分が98%となるまで留去せしめたのち、イオン交換水の150部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの80部で以て希釈せしめた。

【0164】かくして、不揮発分（測定条件=108℃/2時間）が60.0%なる、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はY-Zで、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂（A-2）と略記する。

【0165】製造例4（同上）

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの92.4部およびメラミンの75.6部と、「コーエイホルミットNB」の300部と、n-ブチルアルコールの220部とを仕込んで、攪拌しながら加熱をして行き、反応温度を90℃にするべく昇温して、同温度に到達後の10分にして、反応溶液は均一となった。

【0166】さらに、1時間のあいだ、同温度で、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、3時間のあいだ、反応を継続せしめてから、ジメチルエタノールアミンによって、pHを8.0に調整せしめ、未反応

ホルムアルデヒド、n-ブチルアルコールおよび水を、減圧下（80mm水銀柱）で、不揮発分が70%となるまで留去せしめたのち、イオン交換水の40部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの20部で以て希釈せしめた。

【0167】かくして、不揮発分（測定条件=108℃/2時間）が60.1%なる、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はW-Xで、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂（A-3）と略記する。

【0168】製造例5（同上）

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの46.2部およびメラミンの100.8部と、92%ホルムアルデヒドの260.9部およびメチルアルコールの256部とを仕込んで、攪拌しながら加熱をして行き、反応温度を70℃にするべく昇温した。

【0169】温度が70℃に到達してから10分後にして、反応溶液は均一となった。さらに、3時間のあいだ、この温度で、反応を継続せしめてから、ジメチルエタノールアミンによって、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコールおよび水を、減圧下（80mm水銀柱）で、不揮発分が97%となるまで留去せしめたのち、イオン交換水の100部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの60部で以て希釈せしめた。

【0170】かくして、不揮発分（測定条件=108℃/2時間）が60.3%なる、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はRで、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂（A-4）と略記する。

【0171】製造例6（同上）

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドの115.5部と、ベンゾグアナミンの93.5部と、「コーエイホルミットIB」〔広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマル溶液の商品名であって、ホルムアルデヒド/イソブチルアルコール/水=4/5/1（重量部比）なる組成のもの〕の375部と、イソブチルアルコールの256.5部とを仕込んで、攪拌しながら加熱をして行き、反応温度を90℃にするべく昇温して、同温度に到達後の10分にして、反応溶液は均一となった。

【0172】さらに、1時間のあいだ、同温度で、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、4時間のあいだ反応を行なって、ジメチルエタノールアミンによって、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、イソブチルアルコールおよび水を、減圧下（8

10

20

30

40

50

0mm水銀柱)で、不揮発分が70%となるまで留去せしめたのち、イオン交換水の25部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの25部で以て希釈せしめた。

【0173】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.6%なる、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はWで、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-5)と略記する。

【0174】製造例7(同上)

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの69.3部およびベンゾグアナミン130.9部と、92%ホルムアルデヒドの228.3部およびメチルアルコールの320部とを仕込み、ジメチルエタノールアミンによって、pHを6.5に調整せしめ、攪拌しながら加熱をして、反応温度を90℃にするべく昇温をし、同温度に到達後10分にして、反応溶液は均一となった。

【0175】70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。その後は、ジメチルエタノールアミンによって、pHを8.0に調整せしめ、減圧下(80mm水銀柱)で、不揮発分が98%となるまで、メチルアルコール、ホルムアルデヒドおよび水を溜去せしめた。

【0176】最後に、イオン交換水の90部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの100部で以て希釈せしめ、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.7%で、ガードナー粘度がU-Vで、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂(A-6)と略記する。

【0177】製造例8(同上)

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、メチルアルコールの320部と、92%ホルムアルデヒドの130部と、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの231部とを仕込んで、70℃にまで昇温した。

【0178】同温度で、3時間のあいだ反応を行なったから、N,N-ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整したのちに、未反応のホルムアルデヒド、メチルアルコールおよび水を、加熱減圧下に溜去せしめた。

【0179】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの90部で希釈せしめるということによって、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が80.2%なる、メチルエーテル化された、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。

【0180】また、此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度(以下同様)はZ、-Z。で、かつ、ガー

ドナー法による色数(以下同様)は1であった。以下、これをアミノ樹脂(A-7)と略記する。

【0181】製造例9(同上)

攪拌機、温度計、水追い出し用還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、イソブチルアルコールの280部、「コーエイホルミットIB」[広栄化学工業(株)製の、ヘミホルマル溶液の商品名;ホルムアルデヒド/イソブチルアルコール/水=4/5/1(重量部比)なる組成のもの]の180部と、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの231部とを仕込んで、1時間かけて昇温し、還流状態と為した。

【0182】次いで、この還流状態で以て水を抜き取りながら、4時間のあいだ反応を行なったのち、N,N-ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整し、減圧下で、未反応ホルムアルデヒド、イソブチルアルコールおよび水を溜去せしめた。

【0183】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの55部で希釈せしめるということによって、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が75.1%なる、イソブチルエーテル化された、目的とする樹脂の溶液を得た。

【0184】また、此の樹脂溶液の、それぞれ、粘度はZ。以上で、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-8)と略記する。

【0185】製造例10(同上)

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの46.2部およびベンゾグアナミン149.6部と、80%バラホルムアルデヒドの187.5部およびメチルアルコールの320部とを仕込んで、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を70℃にするべく昇温した。

【0186】温度が70℃に到達してから10分後にして、反応溶液は均一となった。さらに、3時間のあいだ、此の温度で反応を継続させてから、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応のホルムアルデヒド、メチルアルコールおよび水を、減圧下〔0.6マイクロ・パスカル(μ Pa)〕で、不揮発分が97%となるまで留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの110.0部で希釈せしめた。

【0187】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が80.5%なる、メチルエーテル化された、目的とする樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の、それぞれ、粘度はZ、-Z。で、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-9)と略記する。

【0188】製造例11(同上)

攪拌機、温度計、水追い出し式還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、イソブチルアルコールの258部と、「コーエイホルミットIB」の225部と、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの92部およびベンゾグアナミンの112部とを仕込み、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を90℃にするべく昇温して、同温度に到達後10分にして、反応溶液は均一となった。

【0189】さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、3時間のあいだ反応を行なって、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、イソブチルアルコールおよび水を、減圧下(0.6μPa)で留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの40部で希釈せしめた。

【0190】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が74.8%なる、イソブチルエーテル化された、目的とする樹脂の溶液を得た。

【0191】此の樹脂溶液の、粘度はZ。以上で、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-10)と略記する。

【0192】製造例12(同上)

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの69.3部と、ベンゾグアナミンの130.9部と、92%パラホルムアルデヒドの97.8部と、メチルアルコールの160部と、n-ブチルアルコールの370部と、10%水酸化ナトリウムの0.2部とを仕込んで、70℃にまで昇温した。

【0193】此の温度に、2時間のあいだ反応を継続せしめてから、50%硫酸で以て、pHを3.0に調整して、4時間のあいだ反応を行なった。しかるのち、N,N-ジメチルエタノールアミンで以て、pHを8.0に調整してから、減圧下で、ホルムアルデヒド、n-ブチルアルコール、メチルアルコールおよび水を留去せしめた。

【0194】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの47.0部で希釈せしめ、析出した塩類を濾別せしめるということによって、不揮発分が75.3%で、粘度がZ、-Z。で、かつ、色数が1以下なる、メチル・ブチル混合エーテル化された、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂(A-11)と略記する。

【0195】製造例13(同上)

攪拌機、温度計、水追い出し用還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの69.3部およびメラミ

ン88.2部と、「ホルミットNB」[大日本インキ化学工業(株)製の、ヘミホルマル溶液の商品名;ホルムアルデヒド/n-ブチルアルコール/水=4/5/1(重量部比)なる組成のもの]の300.0部およびn-ブチルアルコールの146部とを仕込み、ジメチルエタノールアミンにより、pHを6.5に調整せしめ、攪拌しながら加熱して、反応温度を90℃にするべく昇温をし、同温度に到達後10分にして、反応溶液は均一となった。

【0196】さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、還流状態で脱水しながら、3時間に及ぶ反応を行なった。その後は、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、減圧下で、n-ブチルアルコール、ホルムアルデヒドおよび水を溜去せしめた。

【0197】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの47.0部で希釈せしめ、不揮発分が75.1%で、粘度がZ、-Z。で、かつ、色数が1以下なる、ブチルエーテル化された、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂(A-12)と略記する。

【0198】比較製造例1(n-ブチル化メラミン樹脂の調製例)

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、メラミンの126部、「コーエイホルミットNB」の300部およびn-ブチルアルコールの294部を仕込んで、50%磷酸によって、pHを6.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱をして行き、反応温度としての90℃にまで昇温した。

【0199】この90℃に到達してから、10分を経過して、反応溶液は均一となった。さらに、1時間のあいだ、同温度で、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、6時間のあいだ反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、n-ブチルアルコールおよび水を、減圧下(80mm水銀柱)で、不揮発分が70%となるまで留去せしめ、エチレングリコールモノブチルエーテルの25部で以て希釈せしめるということによって、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が64.4%で、ガードナー粘度がVで、かつ、色数が1以下という、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをn-ブチル化メラミン樹脂(x-1)と略記する。

【0200】比較製造例2(メチル化メラミン樹脂の調製例)

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、メラミンの126部と、92%ホルムアルデヒドの228.3部およびメチルアルコールの256部とを仕込み、5N-水酸化ナトリウムによって、pHを10.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱をして行き、反応温度を70℃にするべく昇温をし、同温度に到達後の10分にして、反応溶液は均一となった。

【0201】この温度に、2時間のあいだ維持して、メ

チロール化反応を行なってから、50%硫酸によって、pHを3.0に調整せしめ、70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。その後は、5N-水酸化ナトリウムによってpHを7.0に調整せしめてから、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコールおよび水を、減圧下(80mm水銀柱)で、不揮発分が98%となるまで溜去せしめた。

【0202】しかるのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの50部で以て希釈せしめ、次いで、析出した塩類を濾別せしめ、さらに、イオン交換水の70部で以て希釈せしめるということによって、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.1%で、ガードナー粘度がG-Hで、かつ、色数が1以下なる、メチル化メラミン樹脂を得た。以下、これをメチル化メラミン樹脂(x-2)と略記する。

【0203】比較製造例3(イソブチル化ベンゾグアナミン樹脂の調製例)

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、ベンゾグアナミンの187部と、「コ-エイホルミットIB」の375部と、イソブチルアルコールの256.5部とを仕込んで、50%磷酸によって、pHを6.0に調整せしめてから、攪拌しながら加熱をして行って、反応温度を90℃にするべく昇温をし、同温度に到達後、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

【0204】さらに、1時間のあいだ、同温度で、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、6時間のあいだ反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、イソブチルアルコールおよび水を、減圧下(80mm水銀柱)で、不揮発分が70%となるまで溜去せしめ、エチレングリコールモノブチルエーテルの31部で以て希釈せしめ、析出した塩類を濾別せしめるということによって、不揮発分が66.0%(測定条件=108℃/2時間)で、ガードナー粘度がW-Xで、かつ、色数が1以下なる、イソブチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをイソブチル化ベンゾグアナミン樹脂(x-3)と略記する。

【0205】比較製造例4(メチル化ベンゾグアナミン樹脂の調製例)

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、メチルアルコールの320部、80%パラホルムアルデヒドの262.5部およびベンゾグアナミンの187部を仕込んでから、5N-水酸化ナトリウムで以て、pHを10.0に調整せしめて、70℃にまで昇温した。

【0206】この温度に、2時間のあいだ維持して、メチロール化反応を行なってから、50%硫酸で以て、pHを3.0に調整せしめ、70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。しかるのち、5N-水酸化ナトリウムで以て、pHを7.0に調整せしめてから、未反

応ホルムアルデヒド、メチルアルコールおよび水を、減圧下(80mm水銀柱)で、不揮発分が98%となるまで溜去せしめた。

【0207】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの140部により希釈せしめ、析出した塩類を濾別せしめるということによって、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が65.5%で、ガードナー粘度がX-Yで、かつ、色数が1以下なる、メチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをメチル化ベンゾグアナミン樹脂(x-4)と略記する。

【0208】比較製造例5(n-ブチル化ベンゾグアナミン樹脂の調製例)

攪拌機、温度計、水追い出し式還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、ベンゾグアナミンの187の部と、「ホルミットNB」の225部と、n-ブチルアルコールの184部とを仕込んで、50%磷酸により、pHを6.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱して行き、反応温度としての90℃にまで昇温した。

【0209】此の90℃に到達してから10分にして、反応溶液は均一となった。さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、6時間のあいだ反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、n-ブチルアルコールおよび水を、減圧下(0.6μPa)で溜去せしめ、エチレングリコールモノブチルエーテルの40.0部で希釈せしめるということによって、不揮発分が75.1%で、粘度がZ-Z₂で、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをブチル化ベンゾグアナミン樹脂(x-5)と略記する。

【0210】製造例14(樹脂水性分散体(B)の調製例)

アクリル酸n-ブチル(以後、n-BAと略記する。)の160部と、メタクリル酸メチル(以後、MMAと略記する。)の140部とからなる、ラジカル重合性不飽和単量体混合液を調製し、この混合液を、「ハイテノールN-08」[第一工業製薬(株)製の、アニオン性界面活性剤の商品名]の6部を用いて、イオン交換水の75部中に乳化せしめるということによって、ブレ・エマルジョンを調製した。

【0211】冷却管、温度計および攪拌装置を備えた1リットル反応容器に、イオン交換水の354部を仕込み、窒素ガスを送入しつつ、攪拌しながら、反応容器内を80℃にまで昇温した。昇温後は、前記ブレ・エマルジョンと、過硫酸ナトリウムの1.5部をイオン交換水の30部に溶解せしめたものとを、各別に、3時間を要して、反応容器内に滴下した。滴下中、反応容器内温度は80℃に保持しつつ、攪拌を続けた。滴下終了後、更に2時間のあいだ攪拌しつつ、80℃に保持したのちに冷却して、内容物を取り出した。

【0212】かくして、不揮発分(測定条件=108℃

／1.5時間)が40.2%で、B型粘度計による粘度(以下同様)が25ミリ・パスカル・秒(mPa・s)で、pHが3.7なる、目的とする樹脂水性分散体を得た。以下、これを樹脂水性分散体(B-1)と略記する。

*

*【0213】製造例15および16(同上)

次の第1表に従い、原料を使用したほかは、製造例8と同様にして、各種の樹脂水性分散体(B)を調製した。

【0214】

【表1】

第 1 表	製 造 例		
	14	15	16
N-08	6		
HS-10		6	6
n-BA	160	130	170
MMA	140	80	100
2-HEMA		90	
i-BMAM			30
不揮発分(%)	40.2	40.1	40.1
粘度(mPa・s)	25	32	30
pH	3.7	3.5	4.0

【0215】《第1表の脚注》表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味するものとする。

【0216】N-08……………「ハイテノールN-08」の略記

【0217】HS-10……………「アクアロンHS-10」[第一工業製薬(株)製の、アニオン性反応性界面活性剤の商品名]の略記

【0218】MAA……………メタクリル酸の略記

【0219】2-HEMA……………メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの略記

【0220】i-BMAM……………N-イソブトキシメチルアクリルアミドの略記

【0221】かくして、製造例15で得られた樹脂水性分散体を、樹脂水性分散体(B-2)と略記し、また、製造例16で得られた樹脂水性分散体を、樹脂水性分散体(B-3)と略記する。

【0222】補充製造例ならびに補充実施例

製造例14、15および16で用いているような、それぞれ、n-BA、MMA、i-BMAM、MAAまたは2-HEMAなどの各単量体類を必須の原料として、いわゆる乳化重合を通して得られる、ビニル系重合体の水

性分散体(B)の代わりに、これらの各単量体類以外の種々の化合物を用いて得られる、ビニル系重合体の水性分散体(B)にあっても、同様に、優れた結果の得られることを確認していることを付言しておく。

【0223】実施例1

アミノ樹脂(A-1)の49.8部および樹脂水性分散体(B-1)の49.8部と、イオン交換水の25.3部と、バトールエンズルホン酸の0.1部とを混合せしめるということによって、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が40%なる、水性樹脂組成物を調製した。

【0224】実施例2～8

アミノ樹脂(A)と、樹脂水性分散体(B)との樹脂固形分重量比が、それぞれ、第2表(1)に示すような配合比率となるようにした以外は、実施例1と同様にして、各種の水性樹脂組成物を調製した。なお、それぞれの水性樹脂組成物の不揮発分濃度の調整は、イオン交換水を添加するというようにして行なった。

【0225】

【表2】

第2表(1-1)

	実 施 例			
	1	2	3	4
樹脂水性分散体 (B-1)	6			5
樹脂水性分散体 (B-2)		7		
樹脂水性分散体 (B-3)			8	
アミノ樹脂(A-1)	4			
アミノ樹脂(A-2)		3		
アミノ樹脂(A-3)			2	
アミノ樹脂(A-4)				5

【0226】

* * 【表3】

第2表(1-2)

	実 施 例			
	5	6	7	8
樹脂水性分散体 (B-2)	8	6		
樹脂水性分散体 (B-3)			6	7
アミノ樹脂(A-4)	2			
アミノ樹脂(A-5)		4		
アミノ樹脂(A-6)			4	3

【0227】《第2表の脚注》表中の各数値は、いずれも、樹脂固形分の重量部数を意味するものとする。

【0228】比較例1～8

アミノ樹脂(x)と、樹脂水性分散体(B)との樹脂固形分重量比が、それぞれ、第2表(2)に示すような配

合比率となるようにした以外は、実施例1と同様にし
て、対照用の、各種の水性樹脂組成物を調製した。な
お、各種の水性樹脂組成物の不揮発分濃度の調整は、イ
オン交換水を添加するということによって行なった。

【0229】

【表4】

第2表(2-1)	比較例			
	1	2	3	4
樹脂水性分散体 (B-2)	7	7		
樹脂水性分散体 (B-3)			6	7
n-ブチル化 メラミン樹脂 (x-1)	3			
メチル化 メラミン樹脂 (x-2)		3	4	3

【0230】

* * 【表5】

第2表(2-2)	比較例			
	5	6	7	8
樹脂水性分散体 (B-1)			8	7
樹脂水性分散体 (B-3)	8	6		
メチル化 メラミン樹脂 (x-2)	2			
イソブチル化 メラミン樹脂 (x-3)		4	2	
メチル化 ベンゾグアナミン樹脂 (x-5)				3

【0231】《第2表の脚注》表中の各数値は、いずれも、樹脂固形分の重量部数を意味するものとする。

【0232】実施例1～8ならびに比較例1～8で得られた、それぞれの水性樹脂組成物について、下記するよ

うな要領で以て、水性樹脂組成物の性状ならびに塗膜諸
性能の試験を行なうということによって、評価判定を行
なった。それらの結果を、まとめて、第3表に示す。 *

*【0233】
【表6】

第 3 表 (1)	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
混 和 性	1	1	1	1	1	1	1	1
貯 蔵 安 定 性	1	1	1	1	1	1	1	1
耐 水 性	2	1	2	1	2	1	1	1
耐 溶 剤 性	2	1	1	1	2	1	1	1
耐レトルト性	2	1	2	3	2	1	1	1
鉛 筆 硬 度	2	1	2	1	2	1	1	1

【0234】

※ ※【表7】

第 3 表 (2)	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
混 和 性	7	3	3	3	2	7	7	7
貯 蔵 安 定 性	*	3	3	3	3	*	*	*
耐 水 性	*	6	3	4	4	*	*	*
耐 溶 剤 性	*	6	4	5	6	*	*	*
耐レトルト性	*	6	6	6	6	*	*	*
鉛 筆 硬 度	*	6	6	5	4	*	*	*

【0235】《第3表の脚注》

*：アミノ樹脂と樹脂水性分散体とが、相互に混和し合
わなかった。したがって、此の印の付いているものは、
いずれも、評価不能ということである。

【0236】《諸性能の評価判定の要領》各試験の要領
は、次の通りである。

【0237】1. 水性樹脂組成物の性状の試験

【0238】1-1. 混和性

【0239】アミノ樹脂と樹脂水性分散体とを混和せし
めて、それぞれの水性樹脂組成物を調製した際に、均一
に混合されているか否かの判定を、目視によって評価判
定を行なった。

【0240】ここにおいて、水性樹脂組成物の調製の直
後から、粘度が急激に上昇して、1日後以内に凝固した
ものについては、以下の各試験に供することが不可能で
あった。

【0241】1-2. 貯蔵安定性

【0242】前記した、それぞれの水性樹脂組成物を、
40℃の温度で以て、30日間のあいだ貯蔵したのち
の、水性樹脂組成物の外観ならびに粘度の変化などを観
察するという事により、この貯蔵安定性としての評価
判定を行なった。

【0243】2. 塗膜性能の試験

【0244】《テスト・パネルの作製》前記した、それ

その水性樹脂組成物を、厚さが0.23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が5~7マイクロメートル(μm)となるようなバーコーターによって塗布せしめ、180℃/10分間という条件で以て加熱乾燥を行った。

【0245】かくして得られた、それぞれの塗板を、テスト・パネルとして、以下に記述するような、種々の試験に供した。

【0246】2-1. 耐水性

【0247】各テスト・パネルを、沸騰水中に、別々に、30分間のあいだ浸漬したのちの、塗膜の状態を、目視によって評価判定した。

【0248】2-2. 耐溶剤性

【0249】アセトン・ラビング試験(荷重1kg×往復200回)により、溶解されずに残っている、塗膜の其の残り具合を、目視によって評価判定した。

【0250】2-3. 耐レトルト性

【0251】高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーブ中に、各テスト・パネルを、30分間のあいだ放置したのちの、塗膜の状態を、目視によって

評価判定した。

【0252】2-4. 鉛筆硬度

【0253】JIS K-5400に準拠して、それぞれ、次のようにして、評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

【0254】前述した各テスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかかり値を測定することによって、評価判定を行なった。

【0255】さらにまた、前述した2-3項の耐レトルト性試験後のテスト・パネル、すなわち、高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーブ中に、30分間のあいだ放置したのちのテスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかかり値、ならびに80℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引っかかり値を測定することによって、評価判定を行なった。

【0256】《諸性能の評価判定の基準》なお、評価判定の基準は、次の通りである。

【0257】

- 1: 優 秀
- 2: 良 好
- 3: やや良好
- 4: 可 (実用域の限界)
- 5: やや不良
- 6: 不 良
- 7: 劣 悪

【0258】製造例17【水溶性ないしは水分散性の樹脂(C)の調製例】

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下層を備えた反応容器に、3-メトキシ-1-ブタノールの430部を仕込んで、120℃にまで昇温した。

【0259】此の温度を保持しつつ、滴下槽から、メタクリル酸の30部、N-n-ブトキシメチルアクリルアミドの60部、MMAの110部およびメタクリル酸ラウリルの100部と、アゾビスイソブチロニトリルの12.0部とからなる混合物を、4時間に亘って連続滴下した。

【0260】滴下終了から1時間後に、ジ-tert-ブチルパーオキシドの3.0部を添加して、さらに、2時間のあいだ反応を続行せしめた。次いで、かくして得られた樹脂溶液より、減圧下で、360部の溶剤を溜去せしめてから、N, N-ジメチルエタノールアミンの30部で以て中和せしめた。

【0261】引き続き、水の210部で希釈せしめるということによって、不揮発分が49.6%、有機溶剤含有量(有機アミン類をも含む。)が15%で、かつ、樹脂溶液の酸価が27.1mg KOH/gなる、アクリル樹脂の水溶液を得た。以下、これを水性アクリル樹脂(C-1)と略記する。

【0262】製造例18(同上)

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下層を備えた反応容器に、n-ブチルアルコールの450部を仕込んで、110℃にまで昇温した。

【0263】此の温度を保持したまま、滴下槽から、アクリル酸の88部、MMAの61部、アクリル酸2-エチルヘキシルの90部およびスチレンの61部と、過酸価ベンゾイルの6部とからなる混合物を、4時間に亘って連続滴下した。

【0264】滴下終了から1時間後に、過酸価ベンゾイルの3部を添加して、さらに、4時間のあいだ反応を続行せしめた。かくして得られたアクリル樹脂溶液は、不揮発分が39.3%であり、しかも、該樹脂溶液の酸価が89.4mg KOH/gというものであった。

【0265】引き続き、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下層を備えた反応容器に、得られたアクリル樹脂溶液の130部と、「エビコート1009」[油化シェルエポキシ(株)製の、エポキシ樹脂の商品名]の160部とを仕込んで、60℃にまで昇温したのちに、N, N-ジメチルエタノールアミンの10部を加えて、さらに昇温をし、還流状態と為して、2時間のあいだ保持した。

【0266】次いで、N, N-ジメチルエタノールアミンの5部、水の300部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの15部からなる混合物を、20分間に亘って滴下して、転相乳化せしめた。さらに、70℃の温度を保持しつつ、8時間のあいだ攪拌を続けた。

【0267】最後に、n-ブチルアルコールを、加熱減圧下で以て、過剰の水と共に溜去せしめるということによって、不揮発分が37.7%で、有機溶剤含有量(有機アミン類をも含む。)が6%で、かつ、樹脂溶液の酸価が24.3mg KOH/gなる、アクリル樹脂変性の

エポキシ樹脂溶液を得た。以下、これを水性アクリル変性エポキシ樹脂(C-2)と略記する。

【0268】補充製造例ならびに補充実施例

製造例17および18で用いているような、それぞれ、カルボキシル基含有ビニル系単量体類および／またはN-アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系単量体類を必須の原料とする、ビニル系重合体やビニル系重合体変性物なる水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)の代わりに、これらの各単量体類以外の種々の化合物を用いて得られる、ビニル系重合体やビニル系重合体変性物なる水溶性樹脂ないしは水分散性樹脂(C)にあって、同様に、優れた結果の得られることを確認していることを付言しておく。

【0269】実施例9

製造例8で得られたアミノ樹脂(A-8)の20.0部および製造例17で得られた水性アクリル樹脂(C-1)の47.3部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの1.8部と、水の30.7部と、「Nacure 3525」[King Industries社製の、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン塩の商品名]の0.2部とを混合せしめるということによって、不揮*

* 発分が40%で、かつ、有機溶剤含有量(有機アミン類をも含む。)が13%なるクリヤー塗料を調製した。

【0270】さらに、予め、水性アクリル樹脂(C-1)の35.5部に対して、「タイベーク CR-93」[石原産業(株)製の、酸化チタンの商品名]の30.0部となるような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめるということによって得られた分散ペーストの4.6部と、アミノ樹脂(A-8)の15.0部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの2.3部と、「Nacure 3525」の0.2部とを混合せしめるということによって、不揮発分が60%で、かつ、有機溶剤量が13%なるホワイト塗料を調製した。

【0271】実施例10～16

実施例9と同様にして、アミノ樹脂(A)と、水性アクリル樹脂(C-1)またはアクリル変性エポキシ樹脂(C-2)との固形分重量比が、それぞれ、第1表(1)に示すような配合比率となるようにして、各種の塗料を調製した。

【0272】

【表8】

第4表(1-1)

	実 施 例			
	9	10	11	12
水性アクリル樹脂 (C-1)	6	7	5	7
水性アクリル樹脂 変性エポキシ樹脂 (C-2)				
アミノ樹脂(A-7)	4			
アミノ樹脂(A-8)		3	5	
アミノ樹脂(A-9)				3

【0273】《第4表の脚注》表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味するものとする。

【0274】

【表9】

第4表(1-2)

	実 施 例			
	13	14	15	16
水性アクリル樹脂 (C-1)	7		6	7
水性アクリル樹脂 変性エポキシ樹脂 (C-2)		5		
アミノ樹脂(A-10)	3	5		
アミノ樹脂(A-11)			4	
アミノ樹脂(A-12)				3

アミノ樹脂(X)と、水性アクリル樹脂(C-1)との固形分重量比が、第1表(2)に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例9と同様にして、対照用の、各種の塗料を調製した。

【0275】比較例13

エチレングリコールモノブチルエーテルと水の量を変更*

20*することによって、塗料の有機溶剤含有量(有機アミン類をも含む。)を23%となるように変更した以外は、比較例4と同様にして、塗料を調製した。

【0276】

【表10】

第4表(2)

	比 較 例				
	9	10	11	12	13
水性アクリル樹脂 (C-2)	7	7	5	6	6
n-ブチル化 メラミン樹脂 (x-1)	3				
n-ブチル化 ベンゾグアナミン樹脂 (x-3)		3	5		
メチル化 ベンゾグアナミン樹脂 (x-4)				4	4

【0277】《第4表の脚注》表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味するものとする。

【0278】実施例9～16ならびに比較例9～13で得られた、それぞれの塗料について、下記するような要

領で以て、塗料溶液性状および塗膜諸性能の試験を行なうということによって、諸性能の評価判定を行なった。それらの結果を、まとめて、第2表に示す。

【0279】

【表11】

第5表(1-1)	実 施 例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
塗料溶液の透明性 (クリアー塗料)	1	1	1	2	1	1	1	2
塗料の貯蔵安定性	1	1	1	2	1	1	1	2
ヤニ発生量	2	1	2	1	1	2	1	3
塗膜外観	1	1	1	1	1	1	1	1
耐水性	1	1	1	1	1	1	1	1
耐レトルト性	3	2	1	1	1	1	2	2
鉛筆硬度	2	2	1	2	2	1	1	2
加工性	2	1	1	1	1	1	2	2

【0280】

* * 【表12】

第5表(1-2)	実 施 例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
塗料溶液の透明性 (クリアー塗料)	1	1	1	2	1	1	1	2
塗料の貯蔵安定性	1	1	1	2	1	1	1	2
ヤニ発生量	2	1	2	1	1	2	1	3
塗膜外観	1	1	1	1	1	1	1	1
耐水性	1	1	1	1	1	1	1	1
耐レトルト性	3	2	1	1	1	1	2	2
鉛筆硬度	2	2	1	2	2	1	1	2
加工性	2	1	1	1	1	1	2	2

【0281】

【表13】

第 5 表 (2)

	比 較 例				
	9	10	11	12	13
塗料溶液の透明性 (クリアー塗料)	7	7	7	6	1
塗料の貯蔵安定性	7	7	7	6	1
ヤニ発生量	6	4	5	5	5
塗膜外観	2	2	2	2	2
耐水性	2	2	2	2	2
耐レトルト性	3	3	2	4	4
鉛筆硬度	3	3	2	3	3
加工性	3	2	2	3	3

【0282】《諸性能の評価判定の要領》各試験の要領は、次の通りである。

【0283】1. 塗料溶液性状の試験

【0284】1-1. 塗料溶液の透明性

【0285】前記した、それぞれのクリアー塗料溶液の透明性を、目視によって、評価判定をした。

【0286】1-2. 塗料の貯蔵安定性

【0287】前記した、それぞれの、クリアー塗料およびホワイト塗料を、40℃の温度で以て、30日間のあいだ貯蔵したのちの、塗料の状態ならびに粘度の変化により、此の貯蔵安定性としての評価判定を行なった。

【0288】2. ヤニ発生量の試験

【0289】前記した、それぞれのクリアー塗料を、厚さが0.23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が8～10マイクロメートル(μm)となるようなバーコーターによって、各別に、塗布せしめ、引き続き、排気口に冷却器を備えたオープン中で、180℃10分間という条件で以て、各別に、加熱乾燥を行ない、冷却器に付着したヤニ成分を、各別に、採取せしめることにして、その採取量で以て、評価判定を行なった。

【0290】3. 塗膜性能の試験

【0291】3-1. 塗膜外観

【0292】前記した、それぞれのクリアー塗料を、厚さが0.23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が5～7μmとなるようなバーコーターによって、各別に、塗布せしめ、180℃10分間という条件で以て加熱乾燥を行ない、引き続き、かくして得られたテスト・パネ

ルの透明性を評価判定した。

【0293】次いで、該テスト・パネルを、以下に記述するような、種々の試験に供した。

【0294】また、前記した、それぞれのホワイト塗料にあっては、厚さが0.23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が10～15μmとなるように、バーコーターを用いて、前記のそれぞれの塗料を塗布せしめ、200℃において、1分間という条件で以て加熱乾燥を行なった。次いで、かくして作製されたテスト・パネルについて、塗膜の光沢の評価判定を行なった。

【0295】引き続き、それぞれのクリアー塗料を、上記の場合と同様の膜厚となるように塗布せしめ、200℃において、2分間という条件で以て加熱乾燥を行なって、種々のテスト・パネルを作製し、以下に記述するような、種々の試験に供した。

【0296】3-2. 耐水性試験

【0297】各テスト・パネルを、沸騰水中に、各別に、30分間のあいだ浸漬したのちの、塗膜の状態を、目視によって評価判定した。

【0298】3-3. 耐レトルト性試験

【0299】高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーブ中に、テスト・パネルを、30分間のあいだ放置したのちの、塗膜の状態を、目視によって評価判定した。

【0300】3-4. 鉛筆硬度

【0301】JIS K-5400に準拠して、それぞれ、次のようにして、評価判定を行なって、それらの結

30

40

50

果を、併せて、表示した。

【0302】すなわち、前述した各テスト・パネルを、室温での鉛筆引っかかり値を測定することによって、評価判定をした。

【0303】さらにまた、前述した3-3項の耐レトルト性試験後のテスト・パネル、すなわち、高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーブ中に、30分間のあいだ放置したのちのテスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかかり値、ならびに80℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引っかかり値を測定することによって、評価判定を行なった。

【0304】3-5. 加工性

【0305】JIS K-5400に準拠して、デュボン衝撃試験（荷重=500g、撃芯=1/2インチ）ならびにエリクセン試験（6.0mm）を、次のようにして、評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

【0306】前述した各テスト・パネルについて、それぞれ、上述した通りのデュボン衝撃試験ならびにエリクセン試験を行ない、塗膜の表面の割れを観察することによって、評価判定をした。

【0307】前述した3-3項の耐レトルト性試験後のテスト・パネル、すなわち、高圧スチームで以て130℃に昇温したオートクレーブ中に、30分間のあいだ放置したのちのテスト・パネルについて、それぞれ、デュボン衝撃試験ならびにエリクセン試験を行ない、塗膜の表面の割れを観察することによって、評価判定を

した。

【0308】《諸性能の評価判定の基準》なお、評価判定の基準は、次の通りである。

【0309】

- 1：優 秀
- 2：良 好
- 3：やや良好
- 4：可 （実用域の限界）
- 5：やや不良
- 6：不 良
- 7：劣 悪

【0310】

【発明の効果】本発明に係る水性塗料組成物は、とりわけ、硬化性などにも優れるし、とりわけ、耐水性、加工性ならびに硬度、就中、耐レトルト性などにも優れるという、加えて、塗料の有機溶剤含有量の低減ならびに乾燥炉のヤニの低減ができるという、極めて有用性の高いものであって、したがって、本発明は、新規アミノ樹脂を必須の架橋剤成分として含んで成る、斬新なる水性塗料組成物を提供することが出来る。

【0311】したがって、本発明によれば、有機溶剤含有量の低減された、加えて、耐水性、耐溶剤性、耐レトルト性ならびに硬化性などにも優れるという、極めて有用性の高い、水希釈性に優れた、すなわち、樹脂水性分散体との混和性に優れた新規アミノ樹脂を必須の架橋剤成分として含有することから成る、水性樹脂組成物を提供することが出来る。